

27 ABR 1972



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dd 23 660-SPAIN

Int. Cl.²: D.06 P	SECCION TECNICA
	CLASIFICACION I. P. C.
	CLASE D 06
	CLASE P

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES
TEXTILES SINTETICOS.

----- 400351

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con
un procedimiento mejorado para el teñido de materia-
les textiles sintéticos, en particular, de materia-
les de poliéster y sus mezclas con otros materiales
5. textiles.

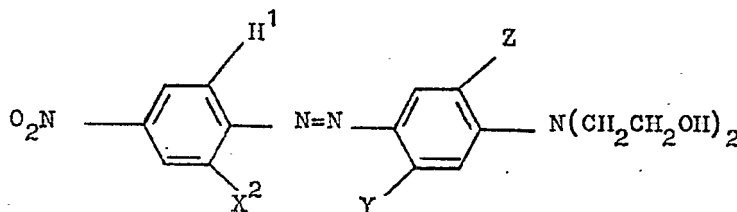
**POOR
QUALITY**



- Con anterioridad ya se ha propues-
to el teñido de materiales textiles sintéticos, a tem-
peraturas elevadas, con soluciones o dispersiones de
colorantes insolubles en agua en un disolvente de hi-
drocarburo clorado, en especial percloroetileno, con-
teniendo opcionalmente pequeñas cantidades de agua,
realizándose opcionalmente dicho tratamiento a presio-
nes superiores a la atmosférica. Este procedimiento
sufre el inconveniente de que la afinidad de los cita-
dos colorantes es pequeña, de modo que solamente pue-
den obtenerse mediante este proceso tonalidades pálidas.

- Se ha descubierto ahora que median-
te el empleo de ciertos colorantes insolubles en agua
en el procedimiento, pueden obtenerse de hecho tonali-
dades profundas sobre materiales textiles sintéticos.

- De acuerdo con la presente inven-
ción, se proporciona un proceso mejorado para teñir
materiales textiles sintéticos, que comprende tratar
dichos materiales textiles con una solución, suspensión
o dispersión de un colorante azóico, libre de grupos
ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:



- en la que X^1 y X^2 representan, independientemente, hi-
drógeno, cloro, bromo, nitro o ciano; Z es hidrógeno,
alquilo inferior o alcoxi inferior; e Y es acilamino;
en un hidrocarburo halogenado y en presencia, opcional-



mente de una pequeña cantidad de agua, realizándose dicho tratamiento a una temperatura del orden de 60 a 170°C.

5. El proceso es particularmente valioso para teñir materiales textiles de poliésteres aromáticos, tal como tereftalato de polietileno.

10. El proceso de la invención puede realizarse convenientemente sumergiendo el material textil en una solución, suspensión o dispersión del citado colorante en el hidrocarburo halogenado, conteniendo opcionalmente una pequeña cantidad de agua, cuya mezcla está contenida preferiblemente en un autoclave o en un recipiente a presión, sellando el autoclave y calentándolo entonces durante un periodo que normalmente no excede de 2 horas a una temperatura de 60 a 170°C. Al final del proceso, el material textil teñido puede enjuagarse con el disolvente del hidrocarburo halogenado o cualquier otro disolvente hidrófobo o hidrófilo o mezclas de estos, para separar el exceso de licor de baño de teñido y/o el colorante no fijado, y el material textil se seca a continuación. Cualquier disolvente que sea arrastrado en el material textil puede separarse mediante tratamiento con vapor de agua. Sin embargo, con el fin de separar el colorante no fijado de la superficie del material textil, es preferible someter el material textil teñido a un tratamiento en un baño de aclarado que comprende una emulsión de una solución acuosa alcalina de hidrosulfito sódico en percloroetileno.

30. Con preferencia, la solución o dis-

400351



- 4 -

- persión del citado colorante azóico en el hidrocarburo halogenado, empleada como baño de teñido en el presente proceso, contiene una pequeña cantidad de agua, con preferencia una cantidad comprendida entre 0,2 y 5 % basado en el volumen del hidrocarburo halogenado.
5. Como ejemplos de hidrocarburos halogenados que pueden ser empleado en el proceso de la invención, bien solos o bien en forma de mezclas, pueden mencionarse: cloroformo, tetracloruro de carbono, dibromoetileno, tricloroetileno, 1:1:2-tricloro-1:2:2-trifluoretano, 1:1:1-tricloroetano y preferiblemente tetracloroetileno (percloroetileno).
10. Pueden estar también presentes agentes emulsionantes los cuales pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. Los agentes emulsionantes no iónicos pueden ser, por ejemplo, (a) poliéteres de compuestos hidroxilo, mercapto y amino, tales como, polialcoxi-alcoholes grasos, polialcoxi-polióles, polialcoxi-mercaptanos, polialcoxi-aminas alifáticas, polialcoxi-alquilarilfenoles, polialcoxi-naftoles, polialcoxi-alquilarilmercaptanos y polialcoxi-alquilarilamino, (b) ésteres de ácidos grasos de etilenglicol, polietilenglicoles, propilenglicoles, butenglicoles, glicerina, poliglicerina, pentaeritritol y alcoholes de azúcar, tales como sorbitol, sorbitán y sacarosa; (c) N-hidro-
15. xialquil-carbonamidas, polialcoxycarbonamidas y polialcoxisulfonamidas. Los agentes emulsionantes aniónicos pueden ser, por ejemplo de las clases de alquilsulfonatos, alquilarilsulfonatos, alquilsulfatos, carboxilatos alifáticos y mono- ó di-ésteres alquílicos de ácido
- 20.
- 25.
- 30.



- fosfórico. Los surfactantes catiónicos, pueden ser por ejemplo, las sales de amonio cuaternario. Ejemplos específicos de dichas clases de agentes emulsionantes se encuentran en "Solubilisation by surface active agents" de Elworthy, Florence and Macfarlane, publicada por Chapman y Hall Limited, en 1968.
- 5.

A través de esta Memoria, los términos alquilo inferior y carboxi inferior se utilizan para representar radicales alquilo y alcoxi, que contienen, respectivamente, de 1 a 4 átomos de carbono.

10.

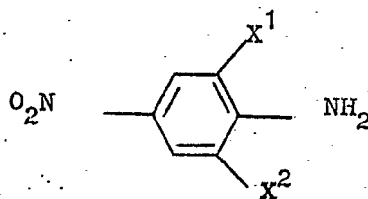
Como ejemplos de grupos alquiló inferior representados por Z, pueden mencionarse el grupo etilo y con preferencia el grupo metilo; y como ejemplos de grupos alcoxi inferior representados por Z pueden mencionarse el grupo etoxi y, preferiblemente, el grupo metoxi. Los radicales acilamino representados por Y son con preferencia de fórmula $-NHCOT$, en la que T es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo tal como formilamino, acetilamino y benzamido, o de fórmula $-NHCOOT'$ ó $-NHSO_2T'$ en donde T' es alquilo inferior o arilo, tal como etoxicarbonilamino, metilsulfonamido y p-toluenosulfonamido.

15.

20.

Los citados colorantes azóicos pueden obtenerse mediante diazotación de una amina de fórmula:

25.

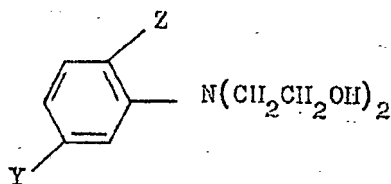


400351



- 6 -

y copulación del compuesto diazónico resultante con un componente de copulación de fórmula:



5. en cuyas fórmulas X¹, X², Y y Z se definen como anteriormente.

10. La dispersión del colorante en el hidrocarburo halogenado puede obtenerse convenientemente molturando o triturando el colorante en el hidrocarburo halogenado en presencia de un agente desfloculante. Como agentes desfloculantes pueden mencionarse por ejemplo, los agentes usados en la Memoria Nr. 1.108.261 y poliureas tales como las descritas en nuestra solicitud española copendiente Nr. 382.822.

15. Como un ejemplo de un material textil de poliéster aromático que puede ser teñido mediante el proceso de la invención, puede mencionarse un material textil de tereftalato de polietileno. Dichos materiales pueden estar en forma de fibras o de filamentos o como artículos de punto o artículos tejidos.

20. Si se desea, dichos materiales pueden tener la forma de mezclas con otros materiales textiles, tales como materiales textiles de algodón y de lana.

25. Cuando se aplican a los materiales textiles sintéticos mediante el proceso de la invención, los citados colorantes poseen una excelente afinidad de forma que permiten la obtención de tonalidades muy

400351



- 7 -

5. profundas y los materiales textiles resultantes poseen una excelente solidez a los ensayos normalmente aplicados a dichos materiales textiles. El proceso preferido de la invención se traduce también en la producción de teñidos igualados y, a este respecto, es superior a los teñidos obtenidos cuando los colorantes se aplican a partir de baños de teñido acuosos o a partir de un hidrocarburo halogenado que no contiene agua.

10. La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes se expresan en peso.

EJEMPLO 1

15. Se prepara un baño de teñido que comprende una dispersión de 0,2 partes de 2-ciano-4,6-dinitro-2'-acetilamina-4'-[N,N-di(beta-hidroxi-etil)amino]azobenceno, dispersado en 320 partes de percloroetileno que contiene 0,1 partes, como agente desfloculante, del producto de poliurea preparado en la forma descrita en el ejemplo 2 de nuestra solicitud española copendiente Nr. 382.822. Se añaden 2 partes de agua, la mezcla se coloca en un recipiente de teñido y se introducen en la mezcla 20 partes de material textil de tereftalato de polietileno en forma de un género cortado. El recipiente de teñido se sella, se eleva rápidamente a 120°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos para llevar a cabo el agotamiento. El material textil teñido se extrae entonces

20.

25.

400351



- 8 -

5. del recipiente de teñido, se enjuaga en percloroetileno para separar el licor de teñido residual y finalmente se lava en acetona para separar el colorante disperso sin fijar adherido a la superficie de la fibra. A continuación, se seca el material teñido. El material textil resulta teñido en una tonalidad azul marino profunda de excelentes propiedades de solidez.

10. El baño de teñido anterior se prepara convenientemente molturando con perlas, durante 16 horas, 0,2 partes del colorante descrito anteriormente con 0,1 partes de la poliurea, (agente desfloculante) disuelta en 16 partes de percloroetileno. Las perlas se separan entonces mediante cribado a través de lana de vidrio y esta última se lava completamente hasta estar libre de la dispersión, con 64 partes de percloroetileno. Entonces, se añade esta a las restantes 240 partes de percloroetileno y se mezcla completamente para producir el baño de teñido anterior.

15. El colorante usado en el ejemplo anterior se obtiene mediante la adición de 2-ciano-4,6-dinitroanilina a ácido nitrosilsulfúrico y añadiendo la solución resultante del compuesto diazótico a una solución de N,N-di(beta-hidroxietil)-m-aminoacetanilida en una mezcla de agua, ácido clorhídrico, acetona e hielo y a continuación se aísla el colorante resultante.

20. El agente desfloculante empleado en el ejemplo anterior se prepara en la forma siguiente:

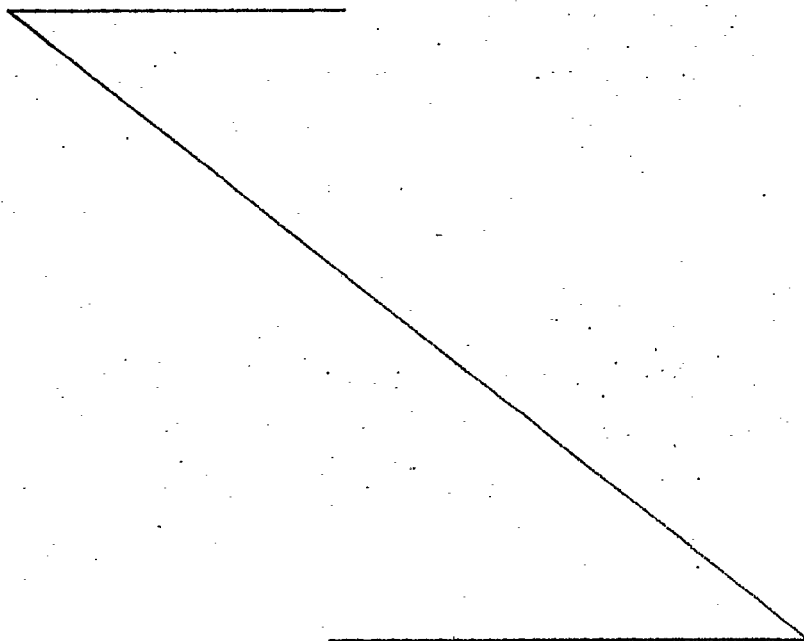
25. 30.



- Se agita a 50°C, una solución de 20,3 partes de una mezcla de aminas secundarias grasas, insaturadas, de peso molecular promedio 530, disponibles en el comercio bajo el nombre comercial Armeen 2S y 1,8 partes de etilendiamina al 68,3 % en 79 partes de acetona, a la vez que se añaden gradualmente 6,6 partes de una mezcla 80 : 20 de diisocianatos de 2,4- y 2,6-tolileno en 7,9 partes de acetona. A continuación, se destila la acetona, finalmente a 100°C bajo presión reducida, dejando la poliurea deseada como una masa plástica.
- 5.
- 10.

EJEMPLOS 2 - 10

- Se obtienen teñidos similares de las tonalidades indicadas empleando el método del ejemplo 1 con colorantes derivados de los componentes indicados en la siguiente Tabla.
- 15.



400351

400351



Ejemplo	Componente Diazo	Componente de copulación	Tonalidad
2			Azul
3		idem	Rojo azulado
4			Azul verdoso
5			Azul marino verdoso

POOR QUALITY

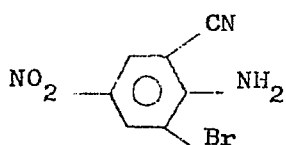
400351

Ejemplo

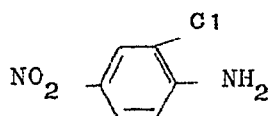
Componente Diazo

Componer

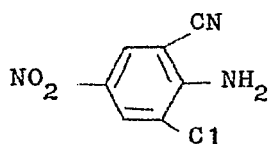
2



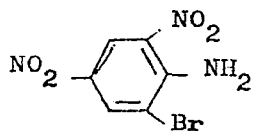
3



4

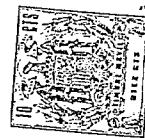


5



POOR
QUALITY

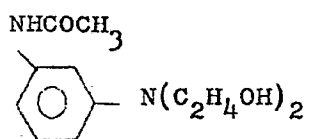
400351



10 -

Componente de copulación

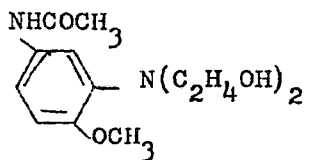
Tonalidad



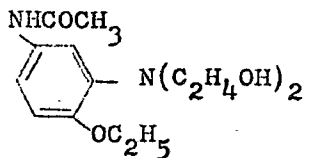
Azul

idem

Rojo azulado



Azul verdoso



Azul marino verdoso

**POOR
QUALITY**

400351

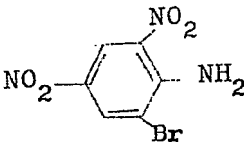



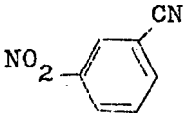

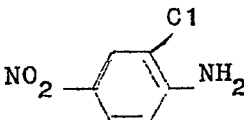

- 11 -

400351

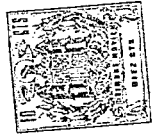
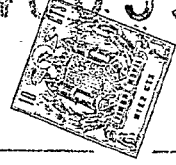


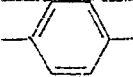
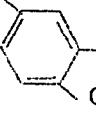

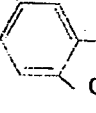
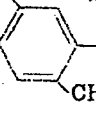


Ejemplo	Componente diazo	Componente de copulación	Tonalidad
6			Azul marino
7	idem		Idem
8	idem		Idem
9			Violeta
10			Rojo azulado

POOR QUALITY

Ejemplo	Componente diazo	C
6		<p>NHSO₂</p> 
7	idem	<p>NHCO</p> 
8	idem	<p>NHCO</p> 
9		<p>NHCO</p> 
10		<p>NHCO</p> 

400351



Componente de copulación	Tonalidad
NHSO_2  CH_3	Azul marino
 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ OCH_3	
NHCO 	
 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ OCH_3	Idem
NHCOC_2H_5  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ CH_3	Idem
$\text{NHCOOC}_4\text{H}_9$  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	Violeta
NHCONH_2  NH_2	Rojo azulado

**POOR
QUALITY**

400351

- 12 -



EJEMPLO 11

5. Se repite el teñido del ejemplo 1, pero en lugar del lavado con acetona, el colorante sueltamente unido que se adhiere a la superficie de la fibra se separa enjuagando el género teñido en una emulsión de solución acuosa alcalina de hidrosulfito sódico y percloroetileno. El género se enjuaga entonces en una solución acuosa de percloroetileno y se seca finalmente. Se obtiene un teñido azul marino, igualado, similar, de excelentes propiedades de solidez.

10.

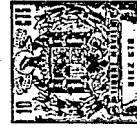
EJEMPLO 12

15. El colorante descrito en el ejemplo 1 se dispersa en percloroetileno en la forma descrita en el ejemplo 1. Esta dispersión se coloca entonces en un recipiente de teñido, no añadiéndose agua. El recipiente de teñido se sella entonces, se eleva rápidamente la temperatura a 130°C y se mantiene en este valor durante 30 minutos para llevar a cabo el agotamiento. Entonces, se enfria el recipiente de teñido, se separa el género y se enjuaga en acetona para eliminar el licor de teñido residual y el colorante disperso no fijado que se adhiere a la superficie de la fibra. Por último, el género se seca para dar un teñido azul marino, igualado, profundo, de excelentes propiedades de solidez.

20.

25.

400351



- 13 -

EJEMPLO 13

5. El material textil de tereftalato de polietileno, en forma de género cortado, empleado en el ejemplo 1, es reemplazado por 20 partes de material textil de punto fabricado a partir de tereftalato de polietileno voluminoso ("Crimplene"). Se obtiene un teñido azul marino profundo, similar, de excelentes propiedades de solidez.

EJEMPLO 14

10. Se enrollan 200 partes de hilo cortado de poliamida en una aguja perforada y se introduce en una máquina de teñido de presión circulante. Se prepara un licor de baño de teñido que comprende una dispersión de 2 partes del colorante del ejemplo 1 en 3.200 partes de percloroetileno dispersado con la ayuda de 1 parte del agente desfloculante de poliurea y el licor de teñido se introduce en el aparato de teñido. Se añaden 20 partes de agua y se cierra la máquina de teñido. El hilo de nylon se tiñe elevando lentamente la temperatura a 105°C y manteniendo esta temperatura durante 30 minutos. Haciéndose circular el licor del baño de teñido a través del relleno durante la totalidad de procedimiento de teñido. Al término de éste, el licor de teñido se separa y el licor residual y el colorante adherido a la superficie del hilo, se separan mediante enjuagado con percloroetileno fresco, a 70°C. El envase de hilo se

15.

20.

25.

400351



- 14 -

seca finalmente con aire caliente. Se obtiene un teñido azul marino profundo.

5. La anterior dispersión se prepara convenientemente molturando con perlas, durante 16 horas, 2 partes del colorante del ejemplo 1 en 32 partes de percloroetileno que contiene 1 parte del agente desfloculante de poliurea.

10. Entonces, las perlas son extraídas mediante tamizado a través de lana de vidrio y esta última se lava hasta estar libre de la dispersión adherida mediante enjuagado con 320 partes de percloroetileno. La dispersión concentrada así obtenida se añade a 2.848 partes de percloroetileno y se mezcla completamente para producir el anterior baño de teñido.

15.

EJEMPLO 15

20. El material textil de tereftalato de polietileno empleado en el ejemplo 1, se reemplaza por 20 partes de género de poliamida fabricado a partir de nylon 6,6. Después de cerrar el recipiente a presión, el género de nylon se tiñe a 100°C durante 30 minutos. A continuación, se extrae el nylon teñido y se enjuaga con polietileno fresco a 60°C para eliminar el exceso de licor de teñido y el colorante adherido a la superficie del género, y por último se seca.

25. El género de nylon se tiñe en una tonalidad azul marino profunda.

400351



- 15 -

EJEMPLO 16

- Se prepara un baño de teñido que comprende 0,02 partes del colorante del ejemplo 1, dispersado en 320 partes de percloroetileno que contiene 0,01 partes del agente desfloculante polimérico descrito en el ejemplo 2 de la solicitud Nr. 41.058/69. Se añaden 2 partes de agua, la mezcla se coloca en un recipiente de teñido y se sumergen en la mezcla 20 partes de material textil de triacetato de celulosa.
5. El recipiente a presión se sella entonces y se calienta a 95°C, durante 30 minutos, para llevar a cabo el agotamiento. El género teñido se separa entonces del licor de teñido y se lava con percloroetileno caliente fresco para separar el licor del baño de teñido residual y el colorante adherido a la superficie de la fibra. Se obtiene un teñido azul marino de buenas propiedades de solidez.
10. 15.

- La solidez al frote es incrementada lavando el género teñido en una emulsión de hidrosulfito alcalino acuoso en percloroetileno a 50°C o lavando el género teñido en un baño jabonoso acuoso a 60°C.
- 20.

- El anterior baño de teñido se prepara convenientemente molturando con perlas, durante 16 horas, las 0,02 partes del colorante del ejemplo 1 en 16 partes de percloroetileno que contiene 0,01 partes de la poliurea empleada como agente desfloculante. Las perlas son entonces tamizadas mediante filtración a través de lana de vidrio y esta última
- 25.



ma se lava hasta estar libre de la dispersión adherida con 64 partes de percloroetileno. El baño de teñido se prepara entonces mediante la adición de la dispersión a las restantes 240 partes de percloroetileno.

5.

EJEMPLO 17

Se obtienen unos resultados similares si se repite cualquiera de los ejemplos anteriores, pero incorporando adicionalmente en el licor de baño de teñido 0,4 partes de dodecilbencenosulfonato de isopropilamonio (el cual constituye un agente emulsionante comercialmente disponible con el nombre comercial Arylan PWS).

10.

EJEMPLO 18

Se obtienen un resultado similar si el percloroetileno del ejemplo 1 se reemplaza por un peso similar de 1:1:1-tricloroetano.

15.

EJEMPLO 19

Si se repite el teñido del ejemplo 13, pero se omite el agua del sistema de teñido, el género teñido está cubierto menos homogéneamente y las irregularidades del género son más marcadas que cuando el teñido se realiza a partir del percloroetileno que contiene la pequeña cantidad de agua.

20.

Igualmente es evidente una disminu-

400351



- 17 -

ción similar en la igualdad y cobertura de las irregularidades de la fibra cuando el colorante se aplica a las mismas temperaturas a partir de un baño de teñido completamente acuoso.

5. La igualación superior de estos colorantes, cuando se aplican mediante el procedimiento preferido de la invención, se puede demostrar introduciendo una pieza de "Crimplene" teñida de acuerdo con el ejemplo 13 y una pieza no teñida de "Crimplene" de peso igual en un baño de teñido "en blanco" que no contiene materia colorante. El baño de teñido en "blanco" se cierra entonces y se calienta a 120°C durante 30 minutos. La migración del colorante de la pieza coloreada de material a la pieza no coloreada es superior cuando el baño de teñido comprende percloroetileno y un poco de agua que cuando el baño de teñido comprende percloroetileno solo o agua sola.
- 10.
- 15.

NOTA

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la forma de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra el 2 de marzo de 1971, con el Nr. 5794/71, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
- 25.

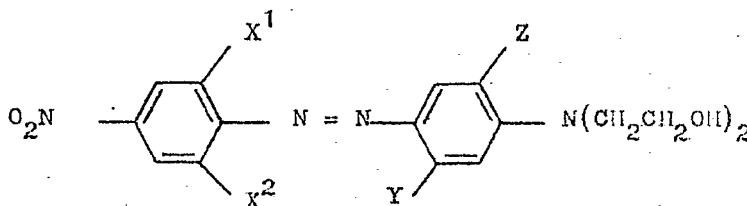


lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA TEÑIR MATERIALES TEXTILES SINTETICOS, caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para teñir materiales textiles sintéticos, caracterizado porque comprende tratar dichos materiales textiles con una solución, suspensión o dispersión de un colorante azóico, libre de grupos ácido sulfónico y ácido carboxílico, de fórmula:

10.



en la que X^1 y X^2 representan, independientemente, hidrógeno, cloro, bromo, nitro o ciano, Z es hidrógeno, alquilo inferior o alcoxi inferior e Y es acilamino; en un hidrocarburo halogenado, realizándose dicho tratamiento a una temperatura del orden de 60. a 170°C.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material sintético es un material textil de poliéster aromático.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el tratamiento se realiza en presencia de una pequeña cantidad de agua.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la cantidad de agua es del orden de 0,2 a 5 % basado en el volumen del hi-

25.

400351



- 19 -

drocarburo halogenado.

5. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material textil sintético teñido se trata en un baño de aclarado que comprende una emulsión de una solución acuosa alcalina de hidrosulfito sódico en percloroetileno.

10. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el hidrocarburo halogenado es percloroetileno.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque Z es hidrógeno, metilo o metoxi,

15. 8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el grupo acilamino Y es de la fórmula -NICOT en la que T es hidrógeno, alquilo inferior o fenilo, o de las fórmulas -NCOOT' ó -NHSO₂T' en donde T' es alquilo inferior o arilo.

20. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se obtiene una dispersión del colorante azóico en el hidrocarburo halogenado molturando en presencia de un agente desfloculante.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el agente desfloculante es una poliurea.

30. 11.- Procedimiento para teñir materiales textiles sintéticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

400351

27 ABR



- 20 -

Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

27 ABR. 1972

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

I. GOMEZ ACEBO Y MOJER

Av. P. Elizalde, La Granja Ferrocarril